



株式会社 東洋精機 製作所
TOYO SEIKI SEISAKU-SHO, LTD.

本社: 大阪府大阪市東淀川区山崎5-1-5 TEL: 06-6541-1111
大阪支店: 〒554-0862 大阪市東淀川区山崎7-1-1 TEL: 06-6541-1111
名古屋支店: 〒460-0004 名古屋市中区栄1-18-12 TEL: 052-461-0001

visit://www.toyo-seiki.co.jp/

Head Office and CS Center
154, Ishinagaoka, Setocho, Kasa-ku, Tokyo 114-8517, Japan TEL: 81-3-5714-3161, 3171

NOT AVAILABLE COPY

第3回CSテクノセミナー「ナノテクノロジーの世界」別冊

ナノ材料をどう創るか

- 新しいナノスケール材料の科学
- ナノコンポジット材料の創成と産業応用
- ナノコンポジットに挑む鍛錬装置
- 高分子材料の加工特性・材料特性評価試験装置

株式会社 東洋精機 製作所

BEST AVAILABLE COPY

2.6 物理的試験.....	107
3. 熱的性質.....	107
3.1 熱安定試験.....	108
3.2 熱分解試験.....	108
4. 化学的性質.....	109
4.1 熱安定試験.....	112
4.2 ガス透過試験.....	112
4.3 耐熱 光) 試験.....	113
5. 光学的性質.....	114
6.1 光透過試験.....	115
6. 材料・試験片作製装置.....	116
6.1 プレス.....	116
6.2 切 削.....	117
6.3 IT 装置.....	118

(この内容については、p.86のINDEXを参照ください。)

1. 新しいナノスケール材料の科学

名古屋大学 武田 邦彦

はじめに

ミクロンオーダーの粒子や複合物は古くから研究例があり、シリケイズの小さな領域には「化学」が分子を扱う。分子はナノオーダーの寸法を持つのが普通で、特に「高分子」と呼ばれる一群の分子はその分子量が10,000から数100万に及び、これらは元々、ナノスケールのサイズをほぼよくカバーする大きさの分子である。さらに生体に関連する酵素やDNAなども立派なナノスケールの化学であり、これらを特に「ナノテク」という用語を用いて別称する必要はないと思う人もいるだろう。すでに「ミクロン」と「ナノ」は特別なものではない。このようなことから、ナノオーダー、つまり1nmから1,000nmまでの領域を「メソ」と呼んで研究が行われていた。それでも、「超分子」という学術用語が高分子学会で使用されてきたように、ミクロンと分子の間の物質には独特な性質があることは確かだ。これをどのようにに呼称すれば良いか、これまで明確には分かっていなかったが、ところが、カーボンナノチューブやフラーレンなど出現するに及んで、彼等を専門とする人たちが中心となって「ナノ」という用語で「フラーレン」を思い起こす人も出るようになった。現在で「ナノ」という定数である「nano-meter」の材料としてはすっかり定着しつつある。メソや超分子というこれらの名称を冠することによって大きな学問的成果を上げたが、社会という、より広い場では定着せずにナノが定着したのはそれなりの理由があるだろう。最近のナノの進歩を見るとこれまでにない勢いがある。

本論では、ナノテクの具体的な内容に関する情報はすでにかんがりの数に上るので、それとは異なり、1) ナノテクを「学問」と「材料」に焦点を当てて、その本質に迫る。2) 特に「ナノ材料」と言われるものがこれまで開発されてきた材料とどこが違うのか、の2点に絞って整理してみたいと思う。

1. ナノテクとはなにか

1.1 標準的な「ナノテク」の定義と分類

標準的な「ナノテク」の定義は、寸法としての nano-meter であって、微細な寸法の材料、プロセス、そして装置などのテクノロジを指し、その中でも「IT技術やフラーレンなどに代表される特定の構造物をいう。もともと、微多孔膜、セラミックスのような結晶性の無機化合物や酵素の類はすべてナノスケールの立体構造を保持の対象としているので、まさにナノテクの先駆者と言えるが、より新しい新しいナノテクを取り扱っている人達の中では、むしろこのナノテクがナノ化し一時的な現象で終わるのではないかと不安もある。最近「ナノテクをブームとして終わらせないために」という危機感も出てきている。

まず、ナノ材料を分類してみると、表1に示すように単に寸法がナノスケールであることと特徴とするもの、特性が異なるもの、材料構造が異なるもの、そしてこれまでの概念に含

BEST AVAILABLE COPY

$$\Delta G = (\Delta U - \Delta S \cdot T + P \cdot \Delta V) + \sigma_a \cdot dA = 0 \quad (1)$$

σ_a は固-液界面上の単位面積当たりの界面エネルギー、 dA は dw mol の溶解による固-液界面の面積変化量である。この界面エネルギーの変化 $\sigma_a \cdot dA$ は、直径が大きい場合には第一項に比べて十分に小さいため無視できるので、直径によって固液界面の状態は変化しない。一方、直径が十分に大きい時の融点 T_0 において 1mol 当たりの溶解熱 L は、 $L = \Delta U + P \cdot \Delta V$ であり、直径が大きい時には右辺第二項が小さいので、その時の T が T_0 であることから、

$$\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{\sigma_a \cdot dA}{L \cdot dw} \quad (2)$$

となる。次に、固相の密度を ρ_1 、分子数を M とすると、

$$w = (4/3) \cdot \pi r^3 \cdot (\rho_1 / M) \quad (3)$$

ここで、 $A = 4\pi r^2$ であるので $dA/dw = 2M/(r \cdot \rho_1)$ から、 w と A を消去して、

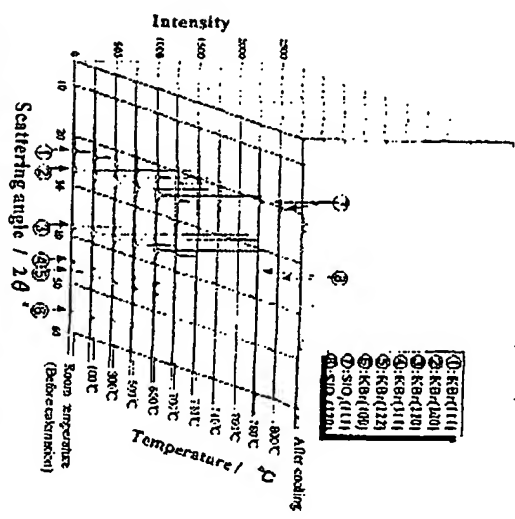
$$\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{2M}{\rho_1} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\sigma_a}{L} \quad (4)$$

を導くことができる。式(4)からわかるように、融点降下は r に逆比例し、また固-液界面のエネルギー σ_a と溶解熱 L との比 σ_a/L に比例する。例えば Au や Sn などの金属微粒子では融点降下 ΔT が直径 r について、粒子直径が 20nm 程度の場合、分子数が約 10 万程度であるが、非晶質の場合は融点降下が低く、より低い温度で溶解が起こる。また純粋な Si と O 以外に Na など元素が入ると構造が乱れて融点や融点が低下する。

一方、本稿で解析する無機多孔体を調整するときに使用した KCl や KBr は融点が 776°C、および 730°C であり、分子数 10 万程度の場合、融点降下は 22°C 程度と計算される。一般融解熱が高い、これに対して、シリカは融解熱の 3 倍の表面張力であり、融解熱が低いという特徴を有する。

シリカ (KBr 固) に混合物を溶解する過程において測定した X 線回折 (XRD) パターンを図 23 に示す。JCPDS ファイル (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) を参照して、得られた回折パターンを同定した。常圧から 700°C までの温度領域において観察された弱い回折パターンは KBr 由来のものである。更に、760°C を超える温度領域において出現する新たな弱い回折パターンは、JCPDS ファイルからシリカのクワーストバライト系結晶に由来すると考えられる。また 720°C-740°C の温度領域において KBr およびシリカは共に結晶回折パターンを示さないことからシリカゾルと KBr の分相においては 2 つの固相の混合相が互いに反応することなく、溶解せずに分相していることが推定される。

図 23 焼成温度によるシリカ/KBr 混合物の X 線回折測定結果



この節で紹介した材料は主として著者の研究の一つであるが、専断がこれらの材料にこだわっている理由に次にまとめられる。

1. 表面張力が高い (ナノ粒子の大きな歪み (分子と同じような歪み))
2. 表面を修飾しない (ナノ粒子を機械的に処理する)
3. 無機ナノ粒子 (シリカ) と高分子のナノ領域 (炭素) の組み合わせに注目
4. 膨大な表面積の効果

である。膨分相というのは移動する物質が分子ではなく、粒子であるのに動くことを意味している。これは粒子の移動エネルギーより粒子表面のエネルギーの方が高いことを示しており、ナノ粒子の特徴である。また、この粒子は表面を修飾しないで調整される。ナノ粒子は粒子表面積が膨大なもので、表面を化学修飾するとその修飾によって性質が変化する。変化した方が望ましい場合もあるが、それをチャイムするために修飾せずに調整する方法を考案しておかなければならない。また次節に述べるように、この粒子を高分子材料などとコンポジットすることによって新しい特性が期待される。さらに、仮にコンポジットを作成したり、触媒として利用する場合に最終段階でナノ粒子の膨大な表面積を利用することが可能である。

今後このようなナノ粒子の製法が徐々に開発されて来ると考えられる。

3.4.3 無機微粒子の微細分散

シリカゾルなどの無機微粒子をプラスチックなどの有機材料中に均一に分散させることによって材料の特性改善を行う例は古くから行われており、例えばプラスチック中に炭酸カルシウムやガラス繊維などを分散させた樹脂、カーボンブラックを混練したゴムなどがその典型的な例である。これらのものはあるいは物理的または化学的分散、時には工業的に重要な要素、すなわち「材料の性能を向上させる」有効な手段として行われてきた。このような有機・無機ハイブリッド材料はプラスチックが鉄鋼のような基幹材料ではなく、使い捨て、あ

BEST AVAILABLE COPY

いろいろ試行錯誤を経て使用されていた時には特にならぬものであり、もちろん現在でも産業上、極めて大切な材料である。しかし、工業社会が成熟し、特に電子機器関係を中心として寸法寸法の異なる材料、より均質で特殊な性能を要求する材料には目が見え、それらの要求を満たすために、より均質な粒徑を有する無機フィラーを分散させる試みが行われてきた。ミクロ粒子を分散する際のエネルギー消費、が最初の問題になる。材料表面は、表面の内部との粘着性が小さくなると内部の結合力が相対的に小さくなり、表面が脆性になる。ナノオーダーの有機無機コンポジットを調製する方法の一つに、強度をデザインできる無機多孔質を抽出するようにシニエーのかかる装置の中で凝結し、そこにおけるシニエーが典型的には、ベント状の抽出と多孔体の無機粒子を抽出機や凝結機に投入して粒子を粉砕する。このようなナノコンポジットの調製工程を図24に示す。無機粒子が分散媒体である有機材料に対して軟弱性が強い場合には、図24に示すように凝結中に無機粒子同士が凝集することになることは容易に想像できる。

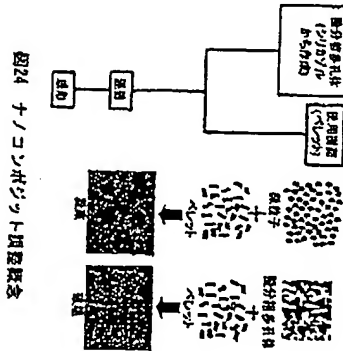


図24 ナノコンポジット調製概略

材料にある一定の剪断力を与えた場合、その材料が変形するか否かはその材料の剪断強度が外部からの剪断力に対する大小による。例えば、通常の押出機の中で材料が受ける剪断力は $10.8 \times 10^8 \text{ MPa}$ 程度であり、これに対してスチール(2.4 GPa)、ポリプロピレン(39.2 MPa)、ガラス($88.2 \times 10^8 \text{ MPa}$)などはほぼ同じ程度であるが、鋼鉄は $64.9 \times 10^8 \text{ MPa}$ の圧縮強度を示し、ほつてスチールを抽出機で粉砕する試みはあっても鋼鉄を抽出機の中で粉砕しようとする試みはない。

前述までに触れ加えた無機多孔体は、スピンコートを通さない範囲で耐腐蝕できれば、 10.8 MPa 程度の剪断強度を持つようにできるので、押出機のような圧縮で粉砕することが可能である。

図25 抽出中の多孔体多孔体の分散状態 (多孔体多孔体の抽出量 50g)

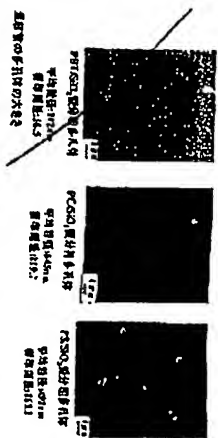


図25の左下の写真は抽出前の無機多孔体の粒徑を調ったものであるが、直径が $100 \mu\text{m}$ であるのでこのスケールで描くと極めて大きな粒子になる。それを抽出機で分散させた結果を図の中央から右に示した。十分に検討された場合、微細に粉砕された無機粒子をプラスチック中に分散させることができ、強度などを落とさずに剛性やその他の特性を上昇させることが可能である。

この方法の問題点は、1) 無機多孔体の抽出強度の分布、2) 凝結機での抽出強度の分布、が大きい場合、粉砕せずに凝結される微小粒子を生じることである。例えば、多孔体多孔体の抽出強度試験では図26に示すように若干の強度のバラツキが見られる。

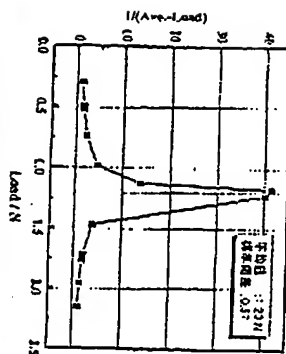


図26 多孔体多孔体の抽出強度分布結果 (多孔体多孔体の抽出機 400-500)

また、抽出機の剪断力の分布について二軸流押出機のニーディングスクリュー、ローターセグメントおよび連続式混練機のローターの剪断力分布を図27に示したが、応力値にも分布が存在する。

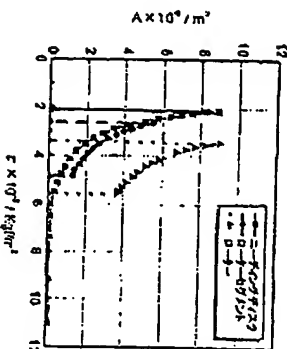


図27 剪断力の分布

従って、圧縮・膨分相多孔体を押し出さねば混練を行なった場合、断面積が小さい部分を通してきた粒子と断面積が大きい場所を通してきた粒子によって粒子に加わる剪断応力にばらつきが生じる。

圧縮強度試験結果である図26は、傾斜に膨分相多孔体に加えられる圧力を示し、縦軸は破壊された粒子の平均値と、破の逆数を示している。このことから図26に示す圧縮試験結果より、膨分相多孔体粒子は縦断面に均一な強度で破壊されるのではなく、破壊される強度は粒子によりばらばらである。特に押し出機の温度が比較的高く、シニアの油さが不十分な場合は、破壊されないで混練される(図28の左)。混練温度を調整して比較的高いシニアがつかれるようにすると図28の右に示すように改変された分散状態が観察される。

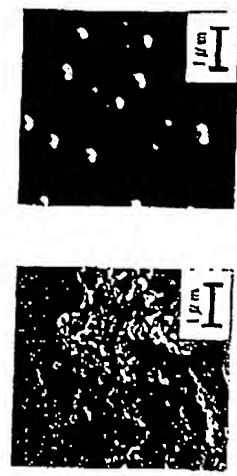


図26 混練温度を調整した時のPS中の膨分相多孔体の分散状態

従って、混練に均質性ができればさらに均一に分散させることができると思われる。ポリスチレン(PS、およびエチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)をラボプラストミル(東洋精機製)で混練した条件と結果について以下に示す。

樹脂脂にEVOEを用い、温度(装置設定温度)を180℃に設定し2.5分混練を行った。EVOHの融点は175℃であり、融点より5℃高めの温度に設定した。混練温度180℃設定においてEVOH/SiO₂は混練中のせん断により樹脂の形熱を伴い200~204℃まで樹脂温度が上昇している。この温度範囲および2.5分の混練時間においてトルクは混練開始直後は28%低下がり、約30秒後からは上昇し、一定となっており、トルクの値は32%~34%となっている。この条件により作成したEVOH/SiO₂の分散状態をSEMにより観察を行なった。SEM像を図29に、得られたSEM像から粒子径の測定を行なった粒子径分布を図30に示す。

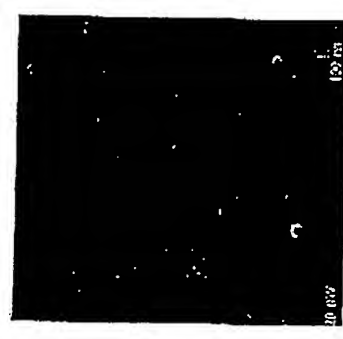


図29 EVOH/SiO₂の分散状態 (SEM像、15000倍)

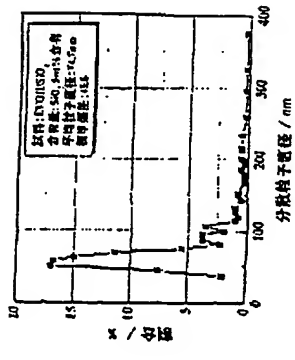


図30 EVOH/SiO₂の分散粒子径分布

図29、図30の結果から、EVOH/SiO₂の試料は平均粒子径が74.7nmであり、SEM像で観察した全粒子数に対しては粒子径50~60nmの粒子の割合が一番大きい分布を持つことが分かった。同様に樹脂にPSを使用し凝分相多孔体を50wt%含有した試料の分散状態を観察した。実験条件は混練温度180℃にて行い、スクリー回転数300rpmで2.5minで混練を行った試料である。Si元素とC元素の分布についてSEM-EDX観察を行い、それぞれの元素の分布を図31に示す。

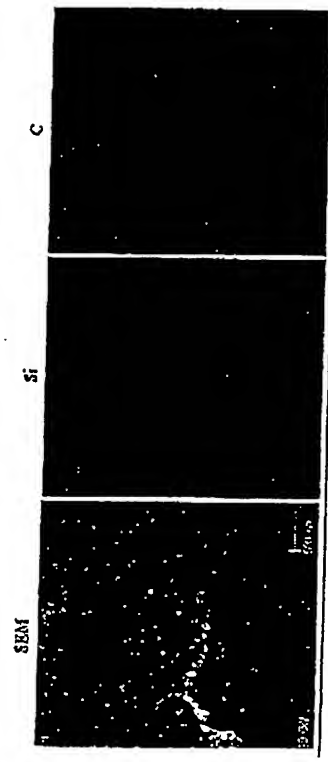


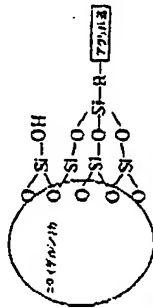
図31 PS/SiO₂ (60wt%SiO₂含有)のSi元素分布状態

はつきりとしたシリカ粒子と樹脂の境界は判断できないが、樹脂とシリカが塊で存在しているのではなく共存していることは分かる。

3.4.4 無機微粒子の化学的分散

ナノコンポジットを合成するためには、表面エネルギーを低下させるため微小粒子の表面を処理して二次凝集を防ぐと共に、ポリマーとの親和性を上げて分散させる化学的な方法も有力であり、また現実的には複数の方法を組み合わせてより良い分散を得る努力がなされる。例えば、金属化合物の微小粒子を液相フラッシング法で製造することにより、粒子表面は界面活性剤の単分子層で覆われており、そのため二次凝集を起こし難く、ポリマー中に分散しやすい状態となる²⁰⁾。この方法で製造した粒子径約10nmの微小粒子TiO₂をPPに3.5wt%の割合で溶液混練して作製したフィルムは、透明であり、機械的・熱的性質を測定した結果は

元のPPに比べて曲げ弾性率約20%増、衝撃強さ約40%増、熱変形温度で上昇という結果が明らかになった。また、10nm程度の微細なシリカが均一に分散されたアクリル樹脂系ハードコート膜は、粒子径約10nmのコイタゲルシリカ粒子の表面に光重合性のアクリル成分を結合させたとき、光硬化性アクリル系ハードコート膜の中に分散させたものである¹⁰⁾。その模式図を図32に示す。



2.2 表面に光硬化性アクリル成分を結合させたコロイダルシリカ粉末

紫外線照射により炭化反応が起こって、樹脂と化学結合したシリカのナノスケールの粒子が均一に分散した現状炭素線が形成される。さらに50-110nmのシリカ微小粒子をアミノ酸で表面処理してから、イカプラamid中に分散させ、これを重合して PAB/Si/カ・ナノコンポジットを合成した例がある。

また、Sun たちは Co 粒子を対象として凝集を防止するために不活性ガス中において金属塩還元法を利用し、粒子にリアルギルホスフィンおよびオレフィン酸により有機膜エテリングすることにより粒径が 2-11 nm の Co 粒子を製造して高密度な設計がなされる場合もある¹⁰⁾。

第二の技術上るポイントに破壊のエネルギである。シリカガゲルなどの無機材料はシリコンと酸素の間の強い結合からなっており、粒径を小さくすることはその結合を切ることもである。仮に粒径が 100 ミクロンの比較的小さな均一なシリカガゲル粒子を平均 20 nm の粒子に破壊する場合のエネルギは、破壊によって新しくできる界面の面積に相当する結合エネルギーに相当する。

3.4.5 十ノ面直煤

ナノ粒子の機械的分散の場合には、相固に分散させる前に、触媒を溶解した溶液に浸し、乾燥して多孔体の表面に触媒を展着させ、それを樹脂中に分散させると樹脂に溶解しない金、銅や金属硫化物を樹脂中に微分散させるときわめて大きな表面積をもつ触媒を作ることができ、

従来の多孔質樹脂は石油化学を中心として多用されているが、その理由は気体や液体の反応分子が多孔質樹脂の内部に進入し、その内部の表面で触媒効果により反応を促進することができるといふ点からである。しかし、材料中に多孔質材料を分散させても、固体の材料成分は材料内部に入ることとできない。そこで、多孔質内部粒子表面に触媒金属原子を担着し、それを用いて材料中に分散するという方法が成立する。このようにして作成された樹脂は微細の添加量がいまわめて有効に作用する場合が認められる。

3.5 ポリマーとナノスケール

3.5.1 ナノスケールのポリマーアロイ

互いに非相溶の多数の高分子からなるポリマーアロイの性能がそのモルフオロジーで決ま

ることはよく知られており、膨大な研究が行われている。その研究の多くが「どのような非相溶高分子の間に有効な相溶界面を形成させるか」ということにある。基本的な研究はすでに30年ほど前から行われており、高分子の種類と相溶性などが詳細に研究されている。そしてポリフエニレンエーテル/ポリスチレン (PPE/PS) 以外の組み合わせによるポリマーアロイのほとんどは非相溶なので分相の進み方によって独特のモルフォロジーを持つようになる。

その一つを図33に整理した。これはポリブタジエンとポリスチレンの分相がポリブタジエンの分単を変化することによりモルフォロジーの変化が起こることを示している。基本的にはすでに説明した Gibbs の自由エネルギー一面面の状態などによって決まるものである。

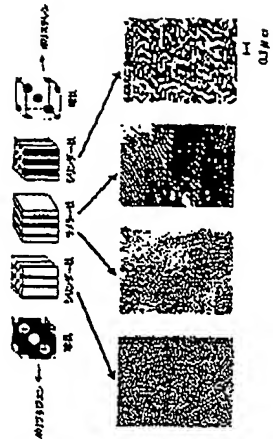
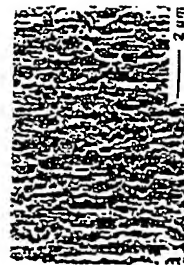


図33のようなポリマーマーアロイのモルフォロジーはそのサイズがミクロンオーダーであり、ナノスケールのモルフォロジーを形成する例は少なかった。しかし、研究が進み、図34に示されたようなナノスケールの分相構造も多く見られるようになってきた³⁴⁾。



さらに最近の研究では図35のように剛性の高い高分子を構成するモノマー単位程度の大ささで立体的に規則性のある構造物を模倣している例がある。この場合、高分子鎖が剛直であることが必要で、柔軟な高分子類はナノスケールでの運動が激しいので、定まった空間配置をとることができない。高分子を延伸するなどの方法で運動を抑制することと同時に必要であると考えられる。